

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-125152

(43)Date of publication of application : 28.05.1991

(51)Int.Cl.

G03F 7/022  
G03F 7/004

(21)Application number : 01-263410

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 09.10.1989

(72)Inventor : UOTANI SHIGEO  
ARIMOTO ICHIRO  
NISHI MINEO  
SAKAGUCHI MASAHIRO

## (54) COATING COMPOSITION FOR PHOTORESIST

## (57)Abstract:

PURPOSE: To decrease the amt. of the fine particles to be generated by confining the content of a solid component having  $\geq 150$  and  $\leq 400$  mol. wt. to  $\leq 6$ wt.% of the total solid component exclusive of a solvent.

CONSTITUTION: The content of the solid component having  $\geq 150$  and  $\leq 400$  mol. wt. of the coating compsn. for the photoresist consisting of a base resin, photosensitive agent and solvent is  $\leq 6$ wt.% of the total solid component. The result is better as the ratio of the component having the above-mentioned specific mol. wt. is lower. The generation of the sublimated fine particles is substantially prevented by the dilution effect of a low vapor pressure component if the above-mentioned content is  $\leq 6$ wt.% of the total solid component exclusive of the solvent in the coating compsn. for the photoresist. The sublimated matter is decreased in this way and the generation of the fine particles which are harmful for fine working is lessened. This compsn. is advantageous in production of very LSIs.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-125152

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 F 7/022  
7/004

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H  
7124-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フォトレジスト塗布組成物

⑯ 特 願 平1-263410

⑰ 出 願 平1(1989)10月9日

⑱ 発 明 者 魚 谷 重 雄 兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社北伊丹製作所内  
⑱ 発 明 者 有 本 一 郎 兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社北伊丹製作所内  
⑱ 発 明 者 西 峰 雄 福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成株式会社黒崎工場内  
⑱ 発 明 者 坂 口 政 廣 福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成株式会社黒崎工場内  
⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

フォトレジスト塗布組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ベース樹脂、感光剤及び溶媒からなるフォトレジスト塗布組成物において、分子量が150以上400以下の固型成分の含有量が、溶媒を除いた全固型成分に対し6重量%以下であることを特徴とするフォトレジスト塗布組成物。

(2) ベース樹脂、感光剤及び溶媒からなるフォトレジスト塗布組成物において、ベース樹脂として分子量が150以上400以下の成分の含有量が、8重量%以下である樹脂を用いることを特徴とするフォトレジスト塗布組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、一般に幅射線に感応するフォトレジスト組成物に関するものであり、詳しくはベース樹脂、感光剤及び溶媒からなるフォトレジスト組成物の改良に関するものである。

[従来の技術]

集積回路は年を追うごとに高集積度化され、ダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)を例にとれば、現在では、1Mビットの記憶容量を持つものの本格生産が開始されている。それに伴い集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっており、例えば、1M DRAMの生産には、1 $\mu$ mレベルのリングラフィー技術が必要とされ、4M、16M DRAMにおいては、それぞれ、0.8 $\mu$ m、0.5 $\mu$ mレベルのリングラフィー技術が必要とされるといわれている。

LSIの製造プロセスにおいては上記のような微細加工を行うことから、プロセス内に混入する微粒子の量を低減する努力がなされており、外部より混入するものは言うに及ばずプロセス内にて発生する微粒子の量も低減する必要がある。

このような背景より、近年フォトレジストを使用するプロセスにおいてもフォトレジスト塗布膜より発生する微粒子の発生量を低減する要求が高まっている。即ち、従来のフォトレジストでは、

ポストベーク等の各種ベーキング工程、ドライエッチング工程、スパッタリング工程等の真空系の工程等において、塗布膜内により発生する昇華物と考えられる微粒子が微細加工に悪影響を及ぼしており、その発生量の低減が要求されていた。

[本発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、前記の背景に鑑み、往來品に比べ発生微粒子の量を低減したフォトレジスト塗布組成物を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

上記課題を解決するために本発明者らは、種々検討を重ねた結果、ネガ型、ポジ型を問わず、フォトレジスト組成物中の特定分子量範囲の化合物が昇華性が高く、ベーキング工程等にて微粒子として発生することを見出し本発明を完成した。

更に、フォトレジスト塗布組成物のベース樹脂として広く用いられているノボラック樹脂中の昇華性物資を同定するに至り本発明を完成した。

即ち、本発明の要旨はベース樹脂、感光剤及び溶媒からなるフォトレジスト塗布組成物におい

て、分子量が150以上400以下の固型成分の含有量が全固型成分に対し6重量%以下であること、又は、ベース樹脂、感光剤及び溶媒からなるフォトレジスト塗布組成物において、ベース樹脂として分子量が150以上400以下の成分の含有量が8重量%以下であるベース樹脂を用いることを特徴とするフォトレジスト塗布組成物に存する。

以下本発明を詳細に説明する。

フォトレジスト塗布組成物は、一般的にベース樹脂、感光剤及び溶媒からなり、各々の成分として通常次の化合物が用いられている。

ベース樹脂としては、アクリル酸誘導体、桂皮酸誘導体、スチレン誘導体、マレイン酸誘導体等をモノマーとし、これらを重合させたポリマー類、又はフェノール誘導体とアルデヒド誘導体を重合させたノボラック樹脂類等が一般的に使用される。

本発明においては、特に、ポリヒドロキシスチレン又はその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カ

縮合させ製造することができる。

感光剤としては、ジアゾニウム塩類、アジド化合物類、キノンジアジド化合物類が一般的に使用される。

例えば、キノンジアジド系感光剤としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸等のエステルもしくはアミドのキノンジアジド系感光剤が好適であり、具体的にはグリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシアルキル化合物、及び/又は、ビスフェノールA、没食子酸エステル、ケルセチン、モリン、ポリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ芳香族化合物の1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル又は1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルが用いられ、さらに好適には、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロ

ルボキシル基含有アクリル系樹脂、ポリN-(ヒドロキシフェニル)マレイミド又はその誘導体、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂が好適である。例えば、ノボラック樹脂としては、フェノール類、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3-エチルフェニル、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール等のアルキルフェノール類、2-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール等のアルコキシ又はアリルオキシフェノール類、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシ-5-メチルベンゼン等のポリヒドロキシベンゼン類、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、3-メチル- $\alpha$ -ナフトール等のナフトール類のモノマー成分をフォルムアルデヒド、パラフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド類、ベンズアルデヒド類、アセトン等のアルキルケトン類のカルボニル化合物とを例えば塩酸、硫酸、しゅう酸等を触媒とし、混合加熱し重

キシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、又は、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルが用いられる。

これらの感光剤は、単独で又は2種以上混合して使用することができる。

溶媒としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテルアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のカルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル類、炭酸ジエチル等の炭酸エステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ヒドロキシアセトン、エトキシアセ

トン、ジアセトンアルコール、ジアセトンアルコールメチルエーテル等のアセトン誘導体類、シクロヘキサノン等の環状ケトン類、しゅう酸ジエチル、マロン酸ジエチル等の二塩基酸のカルボン酸エステル類、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等のグリコールのジカルボン酸エステル類、2-オキシプロピオン酸エチル、3-オキシプロピオン酸エチル等のオキシカルボン酸エステル類等が挙げられる。これらの溶剤は単独で又は2種以上混合して使用することができる。

フォトレジスト塗布組成物は、上記成分を各々一種以上用いて、それらを溶媒に混合溶解させることにより製造することができる。例えば、上記のノボラック樹脂とキノンジアジド系感光剤の場合、通常樹脂に対し感光剤を5~100重量%、好ましくは10~80重量%程度用いる。

また、溶媒の使用量は特に制限はないが、通常、樹脂と感光剤との合計量が3~50重量%の濃度範囲になるように使用するのが好ましい。

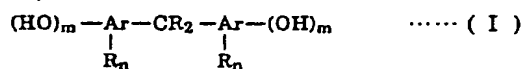
さらに、フォトレジスト塗布組成物中には、必要に応じ、ストリエーション等の塗布性不良を改善するため、ポリオキシエチレンエーテル類、弗素系アルキルエステル系等の界面活性剤を添加することができる。これらの添加量は通常2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。また、像転写の際に基板よりの乱反射光の影響を少なくするため染料等を添加することも、感度向上のための増感剤等を添加することもできる。これらの添加剤は本発明の趣旨に照らし、高分子量であり、低蒸気圧を有する化合物が好適である。

このようにして得られるフォトレジスト塗布組成物は、生成する画像と露光部分との関係によりネガ型、ポジ型の二種のフォトレジスト塗布組成物に分類することができる。

本発明のフォトレジスト塗布組成物は、分子量が150以上400以下の固型成分の含有量が、溶媒を除く全固型成分に対し6重量%以下、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは4重量%以下である、又はベース樹脂として分子量が150以上400以下の

成分の含有量が8重量%以下、好ましくは7重量%以下、更に好ましくは6重量%以下であることを特徴とする。この特定分子量の成分は、少ない程良好であるが、フォトレジスト塗布組成物の溶媒を除く全固型成分に対しては6重量%以下、又はベース樹脂中の含有量では樹脂中に8重量%以下であれば低蒸気圧成分の希釈効果により実質的に昇華微粒子は発生しない。

分子量が150以上400以下の固型成分としては、下記一般式(I)で示される化合物が挙げられる。

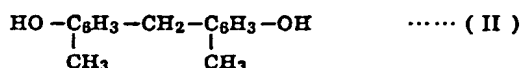


(式中、Rは水素原子、アルキル基又はアリル基を表わし、同じでも異なっても良い。Arはベンゼン環又はナフタレン環より選ばれた芳香環残基を表わし、同じでも異なっても良い。m=1~3、n=1~3の数字を表わす。)

例えば、ベース樹脂としてノボラック樹脂を用いた場合、ノボラック樹脂は重合度の異なる多量

体より構成されているが、通常のLSI製造工程においては、モノマーは昇華するもののその雰囲気下では固体となって折出したりせず、また3量体以上では蒸気圧が低く実質的に昇華せず、2量体のみが昇華、折出して、悪影響を与えるのである。通常の方法によって製造されるノボラック樹脂においては、この2量体はクレゾール、特にp-クレゾールの2量化物である。

即ち、ノボラック樹脂を用いる場合には、下記構造式(II)で示されるクレゾールの2量化物の含有量がフォトレジスト塗布組成物中、全固型成分に対し6重量%以下であるか、又はベース樹脂として該2量化物の含有量が8重量%以下であるノボラック樹脂を用いる必要がある。



このような特定分子量成分の少ないノボラック樹脂は、アセトン-ヘキサン系溶媒、アセトン-水系

してg線、i線、エキシマレーザーを用いることができ、またネガ型、ポジ型の双方のフォトレジスト塗布組成物として有用に用いることができる。さらに多層レジストプロセスに用いることもできる。

#### [実施例]

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例によりなんら制限を受けるものではない。

#### 樹脂合成例 1

セパラブルフラスコにm-クレゾール 112.6g、p-クレゾール 168.9g、37%ホルマリン水溶液 173.2g、しゅう酸2水和物 9.1gを加えて攪拌し、加熱還流下、内温を95°Cに昇温して5時間反応を行った。内温を2時間かけて180°Cまで昇温しながら水を系外に留去し更に反応を行った。水を留去後、更に内温を195°Cに昇温し、15 Torrの減圧下、未反応のモノマーを留去しノボラック樹脂を得た。

得られたノボラック樹脂を東ソー(株)製のゲル

溶媒等による分別晶折等の方法により、又は特定分子量成分の生成量の少ない反応条件の選定等により製造することができる。

本発明にて規定される分子量とは、常法によりゲルパーミエーションクロマトグラフにより、示差屈折計を検出器として測定され、ポリスチレン換算分子量として表される重量平均分子量である。

フォトレジスト塗布組成物中の特定分子量成分は、フォトレジスト塗布組成物をテトラヒドロフラン等の溶媒に希釈することにより測定でき、その含有率はクロマトグラムの各成分のピーク面積割合と同じであるとして算出したものである。ベース樹脂中の特定分子量成分も、同様にして測定することができる。また、構造が既知の化合物では常法に従い高速液体クロマトグラフにて測定することもできる。

本発明のフォトレジスト塗布組成物は超LSIの製造のみならず一般のIC製造用、さらにはマスク製作用として有用であり、像転写に用いる光線源と

パーミエーションクロマトグラフィー(型式;802A)により分析したところポリスチレン換算重量平均分子量は7100であった。

また、重量平均分子量が150以上400以下の成分は10.2重量%であった。

#### 樹脂合成例 2

樹脂合成例 1において得られたノボラック樹脂をアセトン-ヘキサンの混合溶媒で処理して低分子量成分を溶解除去し、乾燥してノボラック樹脂を得た。

得られたノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は8700であった。

この樹脂中の重量平均分子量が150以上400以下の成分は3.4重量%であった。

#### 実施例 1 及び比較例 1

樹脂合成例 1 及び2で得られたノボラック樹脂 3.0g、及び2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドより合成した感光剤 1.0gをエチルセロソルブアセテート 10gに溶解した。これを孔

径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過しフォトレジスト組成物を調整した。

得られたフォトレジスト組成物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析による分子量150以上400以下の成分量は、7.2重量%(比較例1:樹脂合成例2で得られた樹脂を使用)、2.4重量%(実施例1:樹脂合成例1で得られた樹脂を使用)であった。

得られたフォトレジスト組成物を、酸化膜を有する直径5インチのシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレートを用いて90°Cで60秒間プリベークして、厚さ1.2 $\mu$ mのフォトレジスト膜を作成した。

得られたウェハーを140°Cに加熱されたホットプレート上に置き、さらにその直上に水冷したシャーレを置いて昇華物を捕集するテストを行った。

ウェハーは各20枚使用し、各ウェハーを140°Cで5分間ベークを行った。シャーレに付着した昇華物をアセトンに溶解させ昇華物の分析を行っ

た。(分析はウェハー20枚分をひとまとめにして行った。)分析を行った結果、昇華物はp-クレゾールの2量化物であり、その昇華物量を高速液体クロマトグラフにて測定したところ第1表のようになった。

第1表

	使用樹脂	昇華物量
実施例 1	合成例 2	42 $\mu$ g/枚-ウェハー
比較例 1	合成例 1	4 $\mu$ g/枚-ウェハー

## [発明の効果]

本発明のフォトレジスト塗布組成物は、昇華物が少なく微細加工上有害である微粒子の発生が少なく、超LSI生産上利するところ大である。